

置換エーテル化反應に就て

小方 芳郎・岡野 正彌

(I) 緒 論

ニトロ基の電子吸引性のために、*p*-ニトロクロルベンゾール (I) は、次の如く、ニトロ基の *o* 位置の炭素原子が電子缺乏のため陽に荷電し、その結果 OH, OCH₃, NH₃ 等の如き陰性試薬に侵され、それぞれ *p*-ニトロフェノール、*p*-ニトロアニソール、*p*-ニトロアニリン等を作る事はよく知られている所である。

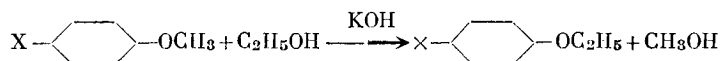


この様にして出来た *p*-ニトロフェニルアルキルエーテル (II) も (I) と同様の電子分布を持ちアルコキシ基相互間の置換 (これを置換エステル化にならい置換エーテル化、又はウムエーテルング反應というが) も可能であろうと豫想され、事實、OR が OCH₃、又は OC₂H₅ である場合、これを OC₂H₅ や OCH₃ に變え得る事が實驗的に知られている。⁽¹⁾ 又、ニトロ基がアルコオキシ基に對して、*o*, *p* の兩位置に入っている場合、この反應は一層起り易いはずで、これも古く、OR が OCH₃、OC₂H₅ の場合については間接に認められている。

ここで、筆者等は次の如き色々の場合に就き、置換エーテル化が起るや否や、定性的に實驗を試みた。

(II) 實 驗 之 部

(b) ニトロ基以外の電子吸引基 X が OR の *p* 位置にある場合。



一般的操作——*p*-置換アニソールたる試料エーテル 5g., エチルアルコール 25cc., 苛性カリ 2.5g., 水 2.5cc., これらを混じ、還流器附、又は封管中で、長時間加熱し、かくして得られたものからアルコールを回收、残留物を處理、未變化物か、又は置換エーテル化による生成物なるかを決定した。

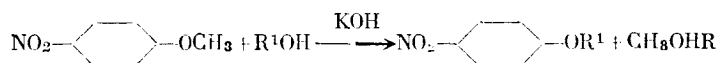
置 換 基	反 應 條 件	置換エーテル化の成否
SO ₃ K(<i>p</i>)	封 管 中 8hr.	否
CH ₃ CO(<i>p</i>)	封 管 中 8hr.	否
Cl(<i>p</i>)	封 管 中 30hr.	否
Tri-Br(2,4,6)	還流器付 30hr.	否

(b) 置換基のない場合

一般的操作——(a)に準ず。

原 エ ー テ ル	反 應 条 件	置換エーテル化の成否
 -OCH ₃	還流器付 8hr.	否
 -CH ₂ OCH ₃	還流器付 8hr.	否
 -CH(OCH ₃) ₂	還流器付 30hr.	否

(c) ニトロ基1個がORのp-位置にある場合。

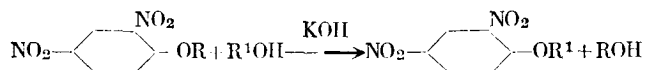


一般的操作——p-ニトロアニソール5g., 高級アルコール又はフェノール50cc., 苛性カリ2.5g., 水2.5cc., この他に反応促進剤として鹽化第一銅0.5., 及びグリセリン0.2g., これらを混合封管中, 又は還流器附で, 長時間加熱, その後の操作は(a)と同様である。

1OH	反 應 条 件	置換エーテル化の成否と生成エーテルの性状
iso-C ₃ H ₇ OH	封 管 中 16hr.	可能なるも微量, 融點54~55°の無色
iso-C ₄ H ₉ OH	封 管 中 16hr.	針晶可能なるも微量, 融點37~39°の無色針晶
CH ₂ =CH-CH ₂ OH	封 管 中 16hr.	否
CH ₂ OH	還流器附 10hr.	否 註1)
CH ₂ OH		
C ₆ H ₅ OH	還流器附 8hr.	否
C ₂ H ₅ OH + C ₆ H ₅ OH	還流器附 8hr.	否

註1) ニトロ基2個の場合から考え, 更に長時間加熱すれば少量置換の可能性がある

(d) ニトロ基2個がORのO, p-位置にある場合。



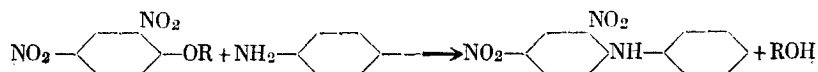
一般的操作——苛性カリ0.2gを約30c.c.のアルコール類(その量は試料エーテルの溶解度に應じ多少増減)に溶かし, これに3gの試料エーテルを加え, 還流器附で煮沸, (但しアルコールの沸點が高いものでは煮沸せずに, 強撈拌下に160~180°の油浴を用いて加熱), その後の操作は(a)と同じ。

R	R'OH	加熱時間 (hr)	置換エーテル化の成否と生成エーテルの性状
CH ₃	n-C ₃ H ₇ OH	10	可能, 融點28~30°の淡黄色針晶
CH ₃	iso-C ₃ H ₇ OH	10	可能, 融點51~53°の淡黄色鱗片晶
CH ₃	n-C ₄ H ₉ OH	10	可能, 結晶化せず淡黄色油状
CH ₃	iso-C ₄ H ₉ OH	10	可能, 融點34~35°の淡黄色鱗片晶
CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ OH	10	否
CH ₃	C ₆ H ₅ OH	10	否
CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	10	否
CH ₃	CH ₂ OH CH ₂ OH CH ₂ OH	2	可能, 融點109~110°の淡黄色針晶 (註1)
CH ₃	CHOH CH ₂ OH	2	可能, なるも少量融點84~85°の淡黄色針晶
CH ₃	C ₁₅ H ₃₁ CH ₂ OH	10	否
CH ₂ -CH ₂ OH	CH ₃ OH	10	可能, 融點88~89°の淡黄色針晶
CH ₂ CH ₂ OH	iso-C ₃ H ₇ OH	10	可能, 融點51~53°の淡黄色鱗片晶
C ₆ H ₅	CH ₃ OH	10	可能, 融點87~89°の淡黄色針晶
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ OH	10	可能, 融點84~86°の淡黄色鱗片晶
C ₆ H ₅	iso-C ₃ H ₇ OH	20	可能, 融點51~52°の淡黄色鱗片晶
C ₆ H ₅	CH ₂ OH CH ₂ OH	10	可能, 融點108~110°の淡黄色針晶
C ₆ H ₄ -Cl (p)	CH ₃ OH	2 (註2)	可能, 融點88~89°の淡黄色針晶
C ₆ H ₄ -Cl (p)	CH ₂ OH CH ₂ OH	2	可能, 融點109~110°の淡黄色針晶
C ₆ H ₄ -NO ₂ (p)	CH ₃ OH	2 (註2)	可能, 融點88~89°の淡黄色針晶
C ₆ H ₄ -NO ₂ (p)	CH ₂ OH CH ₂ OH	2	可能, 融點109~110°の淡黄色針晶

註1) 生成グリコールエーテルは Beilsfein に記載なき新化合物で, 次の二つが考えられるが, (NO₂)₂C₆H₃OCH₂-CH₂OH, (NO₂)₂C₆H₃OCH₂-CH₂OC₆H₃(NO₂)₂前者である事をNO₂基の個数決定法⁽³⁾により確めた.

註2) これらは共に, 最初2,4-デニトロロゼフェニルエーテルと同様10hr加熱した所, タール状物質を得, 生成エーテルが更に變化した様にも考えられるので, 加熱時間を2hrに短縮した所, いずれも目的とするエーテルを得た. この事はNO₂, Cl基の如き反應促進性の基がp-位置にある事から當然の事と思われる.

なお, 上述の反應でOR'の代りに他の陰性試薬NH₃, -NH₂等を作作用させた場合も同様な置換が豫想され, 事實, NH₃の場合置換によつて2,4-デニトロアニリンを作るという報告⁽⁴⁾があるので, -NH₂の場合, 2,4-デニトロアニソールや2,4-デニトロロゼフェニルエーテルについて實驗を試みた所, 豫期通りの目的物2,4-デニトロロゼフェニルアミン (融點156~157°の橙褐色小針晶) を得た. これを式で示すと次の通りである.



(Ⅲ) 總 括

以上の實驗結果から、芳香族ニトロ化合物の置換エーテル化反應につき、次の様な結論を得た。即ち、

1) $I(o)$ 置換基がニトロ基以外の電子吸引基(例えば、 Cl , SO_3H , CH_3CO 等)では、置換エーテル化が起らない。

2) ニトロ基1個の場合、 OCH_3 , OC_2H_5 基相互間の置換エーテル化は比較的容易なるも、(數3以上の高級アルコールや多價アルコールによる置換エーテル化は極めて困難である。

3) ニトロ基2個の場合、 OCH_3 , OC_2H_5 基をC數3,4等の高級アルコールや多價アルコールで置換エーテル化させる事は可能であるが、(數が餘り大きくなると不可能である。又、多價アルコールエーテルを簡單一價アルコールエーテルに變える事も可能である。更にアルコキシが置換フェノキシに代つた2,4-ジニトロフェニル(置換フェニル)エーテルの置換フェニル基を簡單一價及び多價アルコールのアルキル基で置き換える事も可能である。この場合置換フェニルの置換基が電子吸引基であると、置換エーテル化は一層容易である。なお、アルコールの代りにアニリンによる置換も可能である。

文 献

- 1) A.Olinerio ; Chem. Abs. **33**, 9302(1939).
- 2) J. J. Blanksma ; C, **1939**, I, 1838.
- 3) H. Limpricht ; Ber. **11**, 35(1878).
- 4) H. Salhoroski ; Ber. **5**, 872(1872).

トリアリルエチレン誘導體の合成に就て

穴戸 圭一・野崎 一

現在所謂合成女性ホルモンとして廣く行われているものは3,4-ビス(pオキシフェニル)ヘキサシ及び3-ヘキセンであるが、ハロゲン化トリアリルエチレンにも強い發情性のあることが知られている。トリフェニルクロロエチレン、1,1-ジ-p-アニシル-2-フェニル-2-ブロムエチレン(VII, $R=CH_3$)及び1,1-ビス(pエトキシフェニル)-2-フェニル-2-ブロムエチレン(VII, $R=C_2H_5$)(DBEと略稱せられる)等が之であつて、特にDBEは今次大戰後の發見に係り、その持続性が大である爲、臨牀的に有利とされている。

ハロゲン化トリアリルエチレンを合成するには先づ母體のトリアリルエチレン(V)を製取し之にハロゲンを作用させエチレン水素をハロゲンで置換する方法が一般に採られている。従つて問題はこのトリアリルエチレン(V)を如何にして合成するかであつて、我々は從來の合成法